

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**
⑪ **DE 37 43 257 A 1**

⑤1 Int. Cl. 4:
B 41 M 1/34
B 41 M 1/40

②1 Aktenzeichen: P 37 43 257.5
②2 Anmeldetag: 19. 12. 87
④3 Offenlegungstag: 29. 6. 89

DE 37 43 257 A 1

⑦1 Anmelder:
Rastal GmbH & Co KG, 5410 Höhr-Grenzhausen, DE

⑦4 Vertreter:
Weber, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Seiffert, K.,
Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte, 6200 Wiesbaden

⑦2 Erfinder:
Heinz, Wolfgang, Dipl.-Ing., 5450 Neuwied, DE;
Hein, Jürgen, 5431 Mogendorf, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zum Bedrucken silikatischer Flächen im Mehrfarbendruck

Ein Verfahren zum Bedrucken silikatischer Flächen im Mehrfarbendruck, bei dem man die Fläche zunächst mit wenigstens einer keramischen Farbe bedruckt, diese jeweils trocknet, sodann darüber oder daneben mit wenigstens einer keramischen Farbe oder Edelmetallfarbe im thermoplastischen Verfahren oder im Naßverfahren bedruckt und anschließend durch Erhitzen einbrennt, ist dadurch gekennzeichnet, daß man als wenigstens eine der ersten bis vorletzten Farbe eine solche verwendet, die als Bindemittel ein durch UV-Strahlen härtendes Bindemittel enthält, und diese Farbe durch UV-Bestrahlung trocknet.

DE 37 43 257 A 1

ATTORNEY DOCKET NUMBER: 010554-0089-999
SERIAL NUMBER: To Be Assigned
REFERENCE: CH

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bedrucken silikatischer Flächen im Mehrfarbendruck, bei dem man die Fläche zunächst mit wenigstens einer keramischen Farbe bedruckt, diese jeweils trocknet, sodann darüber oder daneben mit wenigstens einer keramischen Farbe oder Edelmetallfarbe im thermoplastischen Verfahren oder im Naßverfahren bedruckt und anschließend durch Erhitzen einbrennt.

Es ist üblich, silikatische Flächen, wie Trinkgläser, Steinzeug- oder Porzellankrüge oder dergleichen, indirekt mit Hilfe von Abziehbildern zu dekorieren. Auf diese Weise kann man Edelmetallfarben auf keramische Farben mit zwischengedrucktem Schutzlack aufdrucken, doch ist dieses Verfahren teuer und unterliegt Qualitätsschwankungen.

Weiterhin ist es auch bekannt, daß im direkten Naßdruckverfahren alle Farbzusammenstellungen keramischer Farben, auch in Verbindung mit Edelmetallfarben möglich sind. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, daß nach jedem Druckvorgang zwischengetrocknet werden muß, was sehr zeitaufwendig ist und daher keinen kontinuierlichen Mehrfarbendruck zuläßt. Auch ist diese Methode sehr personalintensiv.

Will man nun auf vollautomatischen Produktionseinrichtungen hohe Leistungen erzielen, so sind den Farbkombinationen im thermoplastischen Siebdruck enge Grenzen gesetzt. Beispielsweise ist es nicht möglich, Gold, Silber bzw. Platin auf Weiß oder Blau auf Gelb zu drucken.

Problemfarben sind dabei vor allem die Edelmetallfarben. Der Mehrfarbendruck auf vollautomatischen Produktionseinheiten auf silikatischen Flächen mit Hilfe des thermoplastischen Verfahrens war bisher für viele Farbkombinationen unmöglich, da chemische Wechselreaktionen zwischen den verschiedenen Farben auftreten.

Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand somit darin, die Nachteile bekannter Verfahren zu vermeiden und schnell und vollautomatisch Mehrfarbendrucke mit möglichst beliebigen Farbkombinationen auf silikatischen Flächen aufbringen zu können.

Beispielsweise sind von besonderer Bedeutung Aufdrucke von Edelmetallfarben auf weißer keramischer Farbe, da eine weiße Hinterlegung erforderlich ist, um die Brillanz und Haltbarkeit der Edelmetallfarben zu gewährleisten.

Das erfindungsgemäße Verfahren, mit dem diese Aufgabe gelöst wird, das die eingangs genannten Merkmale besitzt, ist dadurch gekennzeichnet, daß man als wenigstens eine der ersten bis vorletzten Farbe eine solche verwendet, die als Bindemittel ein durch UV-Strahlen härtendes Bindemittel enthält, und diese Farbe durch UV-Bestrahlung trocknet.

Da die erfindungsgemäße Trocknung oder Aushärtung der keramischen Farben durch UV-Bestrahlung sehr schnell verläuft, kann der gesamte Mehrfarbendruck in vollautomatischen Anlagen mit hoher Leistung erfolgen, was die Arbeitsweise rationell, preiswert und wenig personalintensiv macht. Außerdem wurde überraschenderweise gefunden, daß die UV-härtbaren keramischen Farben mit allen anderen keramischen Farben und Edelmetallfarben verträglich sind und mit diesen keine chemische Reaktion eingehen, so daß beliebige Farbkombinationen aufgedruckt werden können. Insbesondere kann man jetzt mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ohne Probleme Edelmetallfarben auf Weiß

oder Blau auf Gelb drucken. Der Mehrfarbendruck kann erfindungsgemäß ohne lange Zwischentrocknungszeiten und mit unmittelbar anschließendem Einbrennen durchgeführt werden. Die UV-härtbaren keramischen Farben sind wie jede andere keramische Farbe einbrennbar. Das Aufdrucken erfolgt erfindungsgemäß zweckmäßig im Siebdruckverfahren.

Wie erwähnt, sind die Härtungszeiten für die UV-härtbaren keramischen Farben sehr kurz, was eine hohe Leistung des Gesamtverfahrens ermöglicht. Günstigerweise werden die keramischen Farben erfindungsgemäß während 0,1 bis 30 sec, vorzugsweise während 0,5 bis 15 sec, besonders während 1 bis 5 sec durch UV-Bestrahlung getrocknet. Hierzu verwendet man zweckmäßig Quecksilberdampflampen, und zwar vorzugsweise solche, die eine Leistung von mindestens 80 Watt/cm, eine Wellenlänge zwischen 25 und 450 nm und eine maximale Leistung auf 360 nm haben.

Durch UV-Bestrahlung härtbare oder trocknende keramische Farben sind an sich bekannt. Sie enthalten ein durch UV-Bestrahlung härtendes Bindemittel. Diese Bindemittel sind organische Oligomere und/oder Monomere, die durch UV-Bestrahlung polymerisiert werden und hierzu Photoinitiatoren, Stabilisatoren und andere übliche Hilfsstoffe enthalten. Erfindungsgemäß können alle durch UV-Bestrahlung schnell trocknenden oder polymerisierenden Bindemittel verwendet werden.

Die erfindungsgemäß verwendeten keramischen Farben werden zweckmäßig in einer Dicke von 5 bis 50, vorzugsweise in einer Dicke von maximal 35 µm aufgedruckt. Um hierzu eine erforderliche Pigmentmenge zu enthalten, verwendet man im erfindungsgemäßen Verfahren zweckmäßig keramische Farben, die höchstens 30 Gew.-% des durch UV-Strahlen härtenden Bindemittels enthalten. Weiterhin ist es zweckmäßig, daß die keramischen Farben eine Viskosität zwischen 25 und 50 Pa · s haben.

Im vorliegenden Verfahren kann sowohl ein Mehrfarbendruck mit UV-härtenden keramischen Farben wie auch ein Mehrfarbendruck mit UV-härtenden keramischen Farben und thermoplastischen keramischen Farben, als auch ein Mehrfarbendruck mit UV-härtbaren keramischen Farben, thermoplastischen keramischen Farben und einer keramischen Naßfarbe erfolgen. Beim Aufdrucken mehrerer UV-härtbarer keramischer Farben erfolgt zwischen jeden Aufdruck eine UV-Bestrahlung und damit eine Aushärtung.

Da die UV-Bestrahlungseinheiten sich in die Druckmaschine integrieren lassen, kann das Aufdrucken und Aushärten der keramischen Farben in einer einzigen Maschine erfolgen, was den Raumbedarf vermindert und den kontinuierlichen Ablauf erleichtert.

Nach dem Aufdrucken und Trocknen aller Farben werden diese gemeinsam durch Erhitzen eingebrannt. Die Einbrenntemperaturen liegen zweckmäßig bei 450 bis 850°C, vorzugsweise bei 520 bis 750°C. Besonders bevorzugte Einbrenntemperaturen liegen zwischen 580 und 620°C.

Beispiel

Glasgegenstände wurden mit einer weiß pigmentierten keramischen, UV-härtenden Farbe und anschließend mit einer schwarz pigmentierten keramischen thermoplastischen Farbe und einer Glanzgoldpaste bedruckt.

Die weiße keramische Farbe wurde mit 30 Gew.-%, bezogen auf die Farbpulvermenge, UV-härtbarem Bin-

demittelangepastet. Die weiße keramische Farbe wurde im Siebdruckverfahren so aufgedruckt, so daß eine Auflagenstärke von 35 µm nicht überschritten wurde.

Sodann wurde mit einer Quecksilberdampflampe mit einer Leistung von 80 Watt/cm während 3 sec ausgehärtet. Danach wurde eine thermoplastische schwarze keramische Farbe aus einer hochschmelzenden Kollektion eines namhaften Farbherstellers aufgedruckt.

Eine 10%ige Glanzgoldpaste wurde im letzten Arbeitsgang aufgedruckt. Das Bedrucken erfolgte im Siebdruckverfahren mit den üblicherweise eingesetzten Siebgeweben. Anschließend wurde bei 590°C eingebrannt.

Der Ausbrand ergab ein klares, sauberes Bild. Die Brillanz und Haltbarkeit des Goldes übertreffen die Qualität des Abziehbildes, ein Beweis für die gute Verträglichkeit der einzelnen Druckfarben untereinander.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Bedrucken silikatischer Flächen im Mehrfarbendruck, bei dem man die Fläche zunächst mit wenigstens einer keramischen Farbe bedruckt, diese jeweils trocknet, sodann darüber oder daneben mit wenigstens einer keramischen Farbe oder Edelmetallfarbe im thermoplastischen Verfahren oder im Naßverfahren bedruckt und anschließend durch Erhitzen einbrennt, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als wenigstens eine der ersten bis vorletzten Farbe eine solche verwendet, die als Bindemittel ein durch UV-Strahlen härtendes Bindemittel enthält, und diese Farben durch UV-Bestrahlung trocknet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als UV-härtende Farben solche verwendet, die höchstens 30 Gew.-% des durch UV-Strahlen härtenden Bindemittels enthalten.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als erste Farbe eine pigmentierte keramische Farbe verwendet.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Farben durch Siebdruck aufbringt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die UV-härtenden Farben durch UV-Bestrahlung während 0,1 bis 30, vorzugsweise während 0,5 bis 15, besonders während 1 bis 5 sec trocknet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Temperaturen von 450 bis 750°C, vorzugsweise von 520 bis 680°C einbrennt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als UV härtende Farben solche verwendet, deren Viskosität zwischen 25 und 50 Pa · s liegt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die UV-härtenden Farben in einer Dicke von 5 bis 50, vorzugsweise maximal 35 µm aufdruckt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man zur UV-Bestrahlung eine Quecksilberdampflampe, vorzugsweise eine solche mit einer Leistung von mindestens 80 Watt/cm, einer Wellenlänge zwischen 25 und 450 nm und einer maximalen Leistung auf 360 nm, verwendet.

— Leerseite —

MULTICOLOR PRINTING METHOD FOR PRINTING ON SILICATE SURFACES

Wolfgang Heinz et al.

/

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. JULY 2002
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY
GERMAN PATENT OFFICE
PATENT NO. 37 43 257 A1
(Offenlegungsschrift)

Int. Cl. ⁴ :	B 41 M	1/34
	B 41M	1/40
Filing No.:	P 37 43 257.5	
Filing Date:	December 19, 1987	
Date Laid-open to Public Inspection:	June 29, 1989	

MULTICOLOR PRINTING METHOD FOR PRINTING ON SILICATE SURFACES

[Verfahren zum Bedrucken silikatischer Flächen im Mehrfarbendruck]

Inventors:	Wolfgang Heinz Jürgen Hein
Applicant:	Rastal GmbH & Co KG

Description

The invention pertains to a method for printing on silicate surfaces using a multicolor printing method, in which the surface is first printed with at least one ceramic ink, this is allowed to dry, then thereon or beside it, the surface is printed with at least one ceramic ink or noble metal ink in a thermoplastic method or in a wet method and subsequently baked on by heating.

It is commonplace to decorate silicate surfaces, such as drinking glasses, stoneware or porcelain mugs or similar items, indirectly by use of transfer images. In this manner, noble metal inks can be applied to ceramic inks with a protective lacquer printed in between, but this method is expensive and is subject to variations in quality.

Furthermore, it is also known that in the direct wet printing method, all color constellations of ceramic inks are possible, even in conjunction with noble metal inks. However, the disadvantage of this method is that after each printing step an intermediate drying step is needed, which is very time-consuming and thus will not permit continuous multicolor printing. In addition, this method is highly labor-intensive.

If a fully automated production method or apparatus for large-scale output is to be attained, the color combinations in a thermoplastic screen printing method will be subject to tight restrictions. For example, it is not possible to print gold, silver or platinum onto white, or blue onto yellow.

Above all, the noble metal inks are the most troublesome. Multicolor printing in fully automatic production facilities onto silicate surfaces by using the thermoplastic method has been impossible for numerous color combinations, since chemical interactions between the various inks will occur.

The problem underlying the invention thus consisted in avoiding the disadvantage of known methods and then to be able to apply multicolor printing inks quickly and fully automatically onto silicate surfaces while using the greatest variation in color combinations.

For example, printing of noble metal inks onto white ceramic ink has been of particular importance, since a white background is required to bring out the brilliance and durability of the noble metal inks.

The invented method for solving this problem, and which has the properties mentioned above, is characterized in that, as at least one of the first to next-to-last inks, one is used which contains as binder a binding material hardening by UV radiation, and these inks are dried by UV irradiation.

Since the invented drying or hardening of ceramic inks by means of UV radiation can be carried out very quickly, the entire multiple ink printing can proceed in fully automatic, large-scale production facilities, which makes the system more efficient, economical and requires less labor. Surprisingly, it was also found that the UV-hardening ceramic inks are compatible with all other ceramic inks and noble metal inks and they do not enter into any chemical reactions with them, so that any color combination can be printed onto the substrate. In particular, with the method according to this invention, noble metal inks can be printed readily onto white, or blue onto yellow. Multicolor printing according to this invention can be carried out without longer intermediate drying times, and the subsequent bake-on can be conducted immediately. The UV-hardening ceramic inks can be baked on just like any other ceramic ink. Printing according to this invention will preferably be carried out by using a screen printing method.

As mentioned, the hardening times for the UV-hardening ceramic inks are very short, which will allow a large production output from the overall method. Preferably, the ceramic inks according to this invention will be dried for 0.1 to 30 sec, preferably for 0.5 to 15 sec, and most preferably for 1 to 5 sec by using UV radiation. It is preferable to use mercury vapor lamps for this, and preferably those with a power output of at least 80 W/cm, a wavelength of between 25 and 450 nm, and with a maximum power output at 360 nm.

Ceramic inks that harden or dry by using UV radiation are already known. They contain a binder that hardens under UV irradiation. These binders are organic oligomers and/or monomers which are polymerized by UV radiation, and which contain photo-initiators, stabilizers and other common auxiliaries. According to this invention, all fast-drying or polymeric binders that dry quickly under UV irradiation can be used.

The ceramic inks used according to this invention are printed on at a thickness of 5 to 50 μm , preferably at a maximum of 35 μm . In order to obtain a sufficient quantity of pigment, in the invented method it is best to use ceramic inks that contain at most 30 wt% of the UV-hardening binder. In addition, it is useful for the ceramic inks to have a viscosity of between 25 and 50 Pa \cdot s.

In the present method, it is possible to use both a multiple ink printing with UV-hardening ceramic inks, and also a method with multiple ink printing with UV-hardening ceramic inks and thermoplastic ceramic inks, as well as also a multiple ink printing method with UV-hardening ceramic inks, thermoplastic ceramic inks and a ceramic wet ink. When printing on several UV-hardening ceramic inks, a UV radiation step and hardening will follow each printing step.

Since the UV irradiation units can be integrated into the printing machine, printing and hardening of the ceramic inks can be carried out in a single apparatus, which will reduce the space requirements and make a continuous production run easier to achieve.

After the printing and drying of all inks, they can be jointly baked by heating. The bake-on temperatures should be preferably from 450 to 850°C, preferably from 520 to 750°C. Bake-on temperatures between 580 and 620°C are quite preferable.

Example

Glass articles were printed with a white-pigmented ceramic, UV-hardening ink and subsequently with a black-pigmented, ceramic thermoplastic ink and a shiny gold paste.

The white ceramic ink was mixed into a paste with 30 wt% of UV-hardening binder, relative to the total quantity of ink powder. The white ceramic ink was printed in a screen printing process so that an application thickness of 35 μm was not exceeded.

Next, the ink was hardened under a mercury vapor lamp at a power output of 80 W/cm for a period of 3 sec. Then a thermoplastic black ceramic ink from a high-melting point assortment obtained from a reputable ink manufacturer was printed on.

A 10% shiny gold paste was printed on in the final process step. Printing was done with a screen printing method using the standard wire screen. Next, the ink was baked at 590°C.

The result was a clear, clean pattern. The brilliance and durability of the gold exceeded the quality of the transfer image, which is evidence of good compatibility of the individual printing inks with each other.

Claims

1. Method for printing on silicate surfaces using a multicolor printing method, in which the surface is first printed with at least one ceramic ink, this is allowed to dry, then thereon or beside it, the surface is printed with at least one ceramic ink or noble metal ink in a thermoplastic method or in a wet method and subsequently baked on by heating, characterized in that, as at least one of the first to next-to-last inks, one is used which contains as binder a binding material hardening by UV radiation, and these inks are dried by UV irradiation.

2. Method according to Claim 1, characterized in that as UV-hardening inks, one is used that contains at most 30 wt% of the binding material hardening by UV radiation.

3. Method according to Claim 1 or 2, characterized in that as the first ink, a pigmented ceramic ink is used.

4. Method according to one of Claims 1 to 3, characterized in that the inks are applied by silk-screen printing.

5. Method according to one of Claims 1 to 4, characterized in that the UV-hardening inks are dried by UV irradiation for a period of 0.1 to 30 sec, preferably for 0.5 to 15 sec, and most preferably for 1 to 5 sec.

6. Method according to one of Claims 1 to 5, characterized in that the bake-on is conducted at temperatures of 450 to 750°C, preferably from 520 to 680°C.

7. Method according to one of Claims 1 to 6, characterized in that as UV-hardening inks, ones are used whose viscosity is between 25 and 50 Pa·s.

8. Method according to one of Claims 1 to 7, characterized in that the UV-hardening inks are printed onto the substrate at a thickness of 5 to 50 µm, preferably at a maximum of 35 µm.

9. Method according to one of Claims 1 to 8, characterized in that for UV radiation, a mercury vapor lamp is used, preferably one with a power output of at least 80 W/cm, with a wavelength of between 25 and 450 nm, and with a maximum power output at 360 nm.